

## Направления реализации процессов нитрования гетероароматических систем

Базлов Д.А., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Бахарев О.Ю., Перцев И.В.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150000 г. Ярославль, ул. Советская, 14;  
тел/факс: (4852)44-29-28; E-mail: bazlov@uniyar.ac.ru

В результате процесса нитрования замещенных 3-фенил-2,1-бензизоксазолов в различных условиях происходит образование как соответствующих моно- или динитропроизводных этих гетероциклов, так и одностадийное формирование соответствующих нитропроизводных акридинона. В рамках теории возмущения Меллера-Плессе второго порядка изучены энергетические и геометрические параметры реагентов и продуктов реакций.

### Введение

Эффективным методом функционизации гетеро- и карбоароматических соединений является электрофильное замещение и, в частности, реакция нитрования. Введение нитрогруппы в структуру ароматической молекулы позволяет получить в составе этого объекта функцию, обеспечивающую ей многообразие синтетических превращений<sup>1-3</sup> и, соответственно, многоплановость применения<sup>4-6</sup>. Кроме того, в зависимости от условий может реализовываться целый набор дополнительных превращений к образованию различных конечных продуктов.

### Результаты и обсуждение

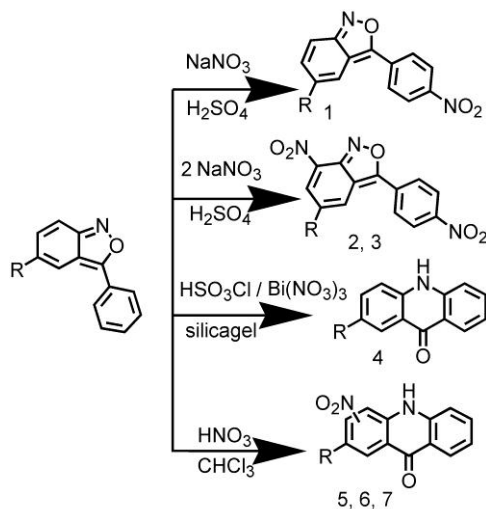
Показано, что проведение реакции нитрования 5-галоген-3-фенил-2,1-бензизоксазолов (антранилов) приводит, в зависимости от применяемых условий, к различным продуктам. Так обнаружено, что при осуществлении взаимодействия этих гетероциклических структур с нитратом натрия или концентрированной азотной кислотой в среде серной кислоты в зависимости от соотношения субстрат :

нитрующий агент формируются соответствующие моно- (продукт **1**) или динитропроизводные 5-галоген-3-фенил-2,1-бензизоксазолов (продукты **2, 3**).

При проведении реакции с концентрированной азотной кислотой в среде хлороформа в одном случае и в условии твердофазной реакционной системы (силикагель, модифицированный  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) – в другом, происходит одностадийное формирование соответствующих нитропроизводных акридинона (продукты **5-7**). Таким образом, имеет место трансформация исходной гетероциклической системы, с одновременным введением одной или двух нитрогрупп.

В связи с такой вариабельностью протекания реакций, с помощью квантово-химического моделирования, в рамках теории возмущения Меллера-Плессе второго порядка (MP2) с валентно-расщепленным базисным набором 6-31G(d,p) были изучены геометрические и энергетические параметры исследуемых соединений.

В молекуле 5-хлор-3-фенил-2,1-бензизоксазола, фенильный фрагмент молекулы выведен из плоскости относительно 5-хлор-2,1-бензизоксазольного. При этом двугранный угол O-



**1:** R=Cl (74.3 %), **2:** R=Cl (89.2 %), **3:** R=Br (59.3 %),  
**4:** R=Cl (75.6 %) **5:** R=Cl (76.7 %), **6:** R=Br (49.8%),  
**7:** R=I (33.4 %)

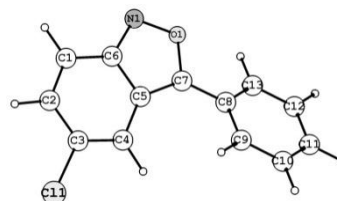


Рис. 1. Пространственная ориентация 5-хлор-3-фенил-2,1-бензизоксазола

$\text{C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9$  составляет  $149,8^\circ$ . В результате нитрования исходного соединения, двугранный угол между указанными выше атомами, продукта реакции **1** увеличивается до значения  $153,5^\circ$ . Длины связей между атомами практически не изменяются, аналогично не существенных различий в изменениях значений зарядов на атомах (Таблица).

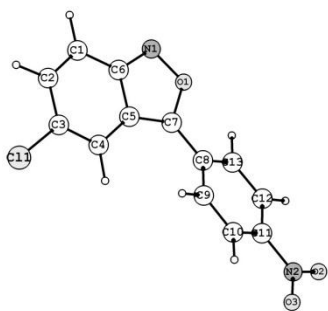


Рис. 2. Пространственная ориентация 5-хлор-3-(4-нитрофенил)-2,1-бензизоксазола **1**

Теоретически исследованная геометрия молекулы 4-нитро-2-хлоракридин-9(10H)-она **5** – планарна. Интересно отметить, что длины связей в пиперидиновом кольце нитрохлорантралина не равнозначные.

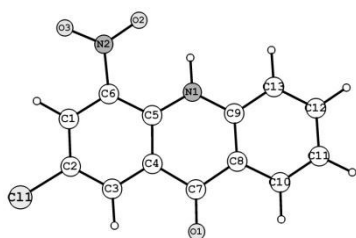


Рис. 3. Пространственная ориентация 4-нитро-2-хлоракридин-9(10H)-она **5**

В результате расчета свободной энергии  $\Delta_r G^{298}$  реакции (с учетом энергии нулевых колебаний) образования 5-хлор-3-(4-нитрофенил)-2,1-бензизоксазола **1**, отмечено самопроизвольный протекание процесса ( $\Delta_r G^{298} = -113,53$  кДж/моль), что подтверждается полученными экспериментальными данными. При этом преобладающий вклад в величину свободной энергии вносит энтальпийный фактор ( $\Delta_r H = -115,62$  кДж/моль).

### Экспериментальная часть

К раствору 5 ммоль антралина в 30 мл растворителя медленно при охлаждении прикапывали 0,1 мл (5 ммоль)  $\text{HNO}_3$ . Реакционную смесь перемешивали 1 ч. при комнатной

Табл. 1. Геометрические параметры реагентов и продуктов реакций

5-хлор-3-фенил-2,1-бензизоксазол		5-хлор-3-(4-нитрофенил)-2,1-бензизоксазол		4-нитро-2-хлоракридин-9(10H)-он	
Длина связи		Длина связи		Длина связи	
$\text{C}_6\text{-N}$	1.347	$\text{C}_6\text{-N}$	1.349	$\text{C}_5\text{-N}_1$	1.366
$\text{N-O}$	1.374	$\text{N-O}$	1.374	$\text{N}_1\text{-C}_9$	1.381
$\text{O-C}_7$	1.365	$\text{O-C}_7$	1.364	$\text{C}_4\text{-C}_7$	1.485
$\text{C}_7\text{-C}_8$	1.452	$\text{C}_7\text{-C}_8$	1.448	$\text{C}_7\text{-C}_8$	1.469
Заряд		Заряд		Заряд	
O	-0.336	O	-0.339	$\text{C}_5\text{-C}_4$	1.418
N	-0.167	N	-0.161	$\text{C}_9\text{-C}_8$	1.407
$\text{C}_1$	-0.063	$\text{C}_1$	-0.063	$\text{C}_5$	0.321
$\text{C}_2$	-0.125	$\text{C}_2$	-0.121	$\text{N}_1$	-0.752
$\text{C}_4$	-0.089	$\text{C}_4$	-0.085	$\text{C}_9$	0.307
$\text{C}_{11}$	-0.119	$\text{C}_{11}$	0.191	$\text{C}_4$	-0.086
$\text{C}_{12}$	-0.119	$\text{C}_{12}$	-0.122	$\text{C}_7$	0.421
$\text{C}_{13}$	-0.115	$\text{C}_{13}$	-0.111	$\text{C}_8$	-0.075

температуре, при использовании серной кислоты выливали на лед. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

Квантово-химическое моделирование проводилось посредством программы Firefly V 7.1. G<sup>7</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ЗН-1008.

### Библиографический список

- 1 Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г.Фоейра; перевод с англ. М.: Мир, **1972**.
- 2 Ono N. The nitro group in organic synthesis. Wiley-VCH, **2001**.
- 3 Российский химический журнал. **2006**. 3.4
- 4 Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Шевелев С.А. // Успехи химии. **2003**. 72 (10).
- 5 Hans-Ulrich Blaser, Heinz Steiner, Martin Studer // ChemCatChem. **2009**, 1, P.210
- 6 Зайцев А.А., Далингер И.Л., Шевелев С.А. // Успехи химии. **2009**. 78 (7), С.643.
- 7 Alex A.Granovsky, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>